Maryan Smoluchowski.

Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych.

W KRAKOWIE.
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1903.

Maryan Smoluchowski.

Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych.

W KRAKOWIE.
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1903.

Osobne odbicie z T. XLIII. Serya A. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych

przez

Maryana Smoluchowskiego.

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat.-przyr. z d. 9 marca 1902 r; ref. czł. Natanson.

§ 1. Punkt wyjścia niniejszej pracy stanowiły rozważania co do stałości t. zw. mętnych ośrodków i roztworów koloidalnych. Chodziło mianowicie o osądzenie, o ile uzasadnioną jest teorya z kilku stron podtrzymywana[1]), że opadanie drobnych cząsteczek takiego zamącenia zostaje wstrzymane przez te same siły elektryczne, które powodują zjawiska endosmozy elektrycznej i prądów diafragmowych. Wymagało to przedewszystkiem rozszerzenia teoryi tych zjawisk, która przez Helmholtza[2]) została wypracowana w szczególnym przypadku, gdzie ciecz znajduje się w naczyniu kształtu rurki Poiseuillea.

Sądzimy, że to uogólnienie samo przez się, jako ogólny wyraz teoryi Helmholtza, budzi pewien interes, zwłaszcza, że jak to bliżej wskażemy, już pierwotne doświadczenia Wiedemanna i Quinckego sięgały częściowo poza obręb, w którym zastosowanie prostych obliczeń Helmholtza jest usprawiedliwione.

Ciekawe jest też porównanie z teoryą rywalizującą Lamba[3]),

[1]) Patrz n. p. Hardy Proc. Roy. Soc. 66, p. 123 (1900).

[2]) Wiedem. Ann. 7, p. 337 (1879); Ges. Abhandlg. I, p. 855.

[3]) Philos. Mag. 25, p. 52 (1888); teorya ta jest pominięta zupełnie w streszczeniu roztrząsanych tu zjawisk, zresztą wcale dobrem, w Winkelmann'a Handb. III 1, p. 493; poznałem ją dopiero po osiągnięciu wyników tu streszczonych, których analogia jest zupełna mimo różnic w założeniach i w metodzie.

opartą na nieco odmiennych, uproszczonych założeniach. W przypadku rurek Poiseuillea obie dają wyniki zupełnie analogiczne, możnaby jednak sądzić, że w ogólnym przypadku napotka się na różnicę, któraby umożliwiła rozstrzygnięcie. Ostateczne rezultaty, co prawda, nie potwierdzają tej nadziei, ponieważ analogia ich okazuje się zupełną, a nawet pod względem matematycznym możnaby teoryę Lamba uważać za specyalizacyę naszych obliczeń.

Do tych rozważań, które stanowią główny przedmiot niniejszej pracy, dodamy kilka uwag co do kwestyi poruszonej na samym wstępie i co do niektórych innych zjawisk, będących w związku z tą teoryą.

§ 2. Endosmozą elektryczną nazywamy zjawisko od dawna znane, a bliżej zbadane zwłaszcza przez Wiedemanna i Freunda [1]), polegające na tem, że prąd elektryczny przechodząc przez diafragmę lub przez wązkie rurki, szpary itp. przetłacza ciecz w tym samym (lub też przeciwnym [2]) kierunku. Jeżeli naczynie jest zamknięte tak, że przepływ jest wstrzymany, wtedy powstaje różnica ciśnienia (powiększenie koło katody, zmniejszenie koło anody), którą określimy nazwą ciśnienia elektroosmotycznego.

Zjawisko odwrotne, które nazywamy prądem diafragmowym, polega na wytworzeniu różnicy potencyału (lub prądu elektrycznego) wskutek przepływania cieczy przez diafragma, rurki itp. spowodowanego przez działanie ciśnienia zewnętrznego. Quincke [3]) wytłómaczył te zjawiska na podstawie oddziaływania wzajemnego między ruchem cieczy a podwójnemi warstwami elektrycznemi, pokrywającemi ściany naczynia:

W pierwszym przypadku część dodatnia warstwy, przypadająca w cieczy, poruszana wskutek siły pola elektrycznego zewnętrznego, pociąga za sobą resztę cieczy; w odwrotnym razie: ruch mechaniczny tejże warstwy wytwarza prąd elektryczny konwekcyjny.

Obliczenie tych zjawisk przez Helmholtza, o ile występują w wązkich rurkach, o przekroju regularnym, kołowym, dla których ważne jest prawo przepływu Poiseuillea, istotnie zgadza się

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87, p. 321 (1852); Freund Wied. Ann. 7, p. 53 (1879).

[2]) Kierunek jest ten sam dla wody i elektrolitów, przeciwny w kilku innych przypadkach n. p. dla terpentyny w styczności z siarką.

[3]) Pogg. Ann. 113, p. 513 (1861).

z pomiarami, wykonanemi przez Quinckego i Dorna [1]), pod względem zależności od rozmiarów rurek, ciśnień (względnie różnic potencyału) i przewodnictwa cieczy.

Zgodność ta okazuje się ściśle związaną z ważnością prawa Poiseuillea; zupełnie odmiennie zachowują się szersze rury, jakich używali np. Clark i Edlund [2]), które owemu prawu nie podlegają. Tem bardziej ryzykownem zdaje mi się zastosowanie (a priori) tych samych obliczeń do diafragm glinianych Wiedemanna (i Freunda), które Helmholtz uważa za system rurek Poiseuillea [3]). Wszak struktura gliny raczej podobna będzie do układu śrutu; pory czyli kanały będą miały kształty nieregularne, wcale nie podobne do rurek Poiseuillea, a jeszcze jaskrawiej występuje to w szeregu doświadczeń Quinckego, w których diafragma reprezentowana była przez piasek, proszek siarki, szelaku, opiłki z kości słoniowej, materyę jedwabną wielokrotnie złożoną i t. p.

Zastosowanie a priori rachunku Helmholtza jest tu zupełnie nieusprawiedliwione. Uogólnienia teoryi, które się okazuje koniecznie, można przeprowadzić w następujący sposób

Rozpoczniemy od endosmozy elektrycznej.

§ 3. Dopóki ciecz jest w spoczynku, w stanie normalnym, potencyał elektryczny φ, odpowiadający działalności warstw podwójnych powierzchownych, będzie miał stałą wartość φ_i we wnętrzu cieczy, φ_a we wnętrzu ściany; w warstwach powierzchniowych (grubości δ) będzie zaś nagle zmiennym w kierunku normalnym, podczas gdy w kierunku stycznym pozostanie stałym. Gęstość elektryczna

$$\varepsilon = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial n^2},$$

dodatnia ze strony wody, ujemna z drugiej strony, będzie zatem wielkością rzędu $\frac{1}{\delta^2}$.

Jeżeli zaś powstanie zewnętrzne pole elektryczne, określone

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 107, p. 1 (1859); 110, p. 38 (1860); 113 p. 513 (1861). Dorn, Wied. Ann. 9, p. 513 (1880); 10 p. 46 (1880).

[2]) Clark, Wied. Ann. 2, p. 335 (1877); Edlund, Wied. Ann. 1, p. 184 (1877)

[3]) Że ilość przepływająca proporcyonalną jest do ciśnienia, nie jest żadnym dowodem; dowodzi to tylko, że ruch jest „powolny", tj. zadość czyni równaniom

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\mu\Delta^2 u \text{ itp.}$$

przez potencyał Φ, całkowity potencyał odpowiadać będzie superpozycyi:

$$U = \varphi + \Phi.$$

Ponieważ siły mechaniczne, z tego wynikające, powodują ruch styczny, trzebaby właściwie jeszcze dodać trzeci składnik V, ażeby uwzględnić odkształcenie warstw podwójnych, z tego pochodzące.

Ograniczymy się jednak na takich ruchach „powolnych“, gdzie to oddziaływanie drugorzędnego zjawiska pominąć można w porównaniu z pierwszorzędnymi czynnikami φ, Φ.

Ponieważ chodzi o ruch „powolny“, możemy pominąć wpływ bezwładności cieczy, i równania hydrodynamiczne przyjmą następujący kształt przy uwzględnieniu sił mechanicznych $-\varepsilon \Delta U$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \mu \Delta^2 u - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \mu \Delta^2 v - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \mu \Delta^2 w - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial z} \end{aligned}\right| \tag{1}$$

Przy tem składniki $\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$ i t. p. powodują ruch cieczy, podczas gdy składniki $\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ (istniejące także w stanie równowagi) wytwarzają tylko ciśnienie, równomierne w każdej pojedynczej warstwie.

Ażeby wyrugować tę część sił mechanicznych, która nas dalej nie obchodzi, wprowadzimy wielkość P, którą — oznaczając odległość w kierunku normalnym warstwy znakiem ζ — określimy równaniem:

$$P = p - \int_{\delta}^{\zeta} \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = p - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right)^2 \Bigg|_{\zeta}^{\delta}. \tag{2}$$

Wskutek tego będziemy mieli:

$$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \frac{\partial p}{\partial \zeta} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \tag{3}$$

a z drugiej strony, przyjmując ξ, η w kierunkach stycznych n. p. w kierunkach linij krzywizny:

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta};$$

co. ponieważ $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$ wszędzie równe jest zeru, z powodu równomierności warstwy, upraszcza się jeszcze:

(4) $$\frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi}; \quad \text{tak samo} \quad \frac{\partial P}{\partial \eta} = \frac{\partial p}{\partial \eta}.$$

Stosując teraz równania (1) do tak określonych kierunków ζ, ξ, η otrzymujemy równania uproszczone:

(5) $$\left|\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial \zeta} &= \mu \Delta^2 v_\zeta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial P}{\partial \xi} &= \mu \Delta^2 v_\xi - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} &= \mu \Delta^2 v_\eta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \end{aligned}\right.$$

Ażeby lepiej uwydatnić znaczenie wielkości P, różniczkujemy równania (5) względem ζ, ξ, η, z czego przy uwzględnieniu równania ciągłości i równania $\Delta^2 \Phi = 0$, otrzymujemy:

(6) $$\Delta^2 P = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta},$$

podczas gdy z równań (1) w podobny sposób możnaby otrzymać:

(7) $$\Delta^2 p = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right).$$

Ponieważ $\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}$ znika na powierzchni ścian izolujących, gdyż prąd elektryczny musi mieć kierunek styczny, zatem w obrębie warstwy pochodna ta będzie wielkością rzędu δ. Wnioskujemy zatem:

Poza obrębem warstwy P jest identyczne z ciśnieniem hydraulicznem p; ale podczas gdy p doznaje nagłej zmiany rzędu $\frac{1}{\delta^2}$ w tejże warstwie, z powodu ciśnienia elektrostatycznego, to P z tej zmienności w pierwszem przybliżeniu jest oczyszczonem; pozostają tylko wyrażenia niższego rzędu, które tylko skończone różnice wielkości P w różnych punktach warstwy mogą wytworzyć.

§ 4. Zważmy teraz, że siły styczne $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ w równaniach (5,2) (5,3) są skończone, że zatem wyrażenia po prawej stronie będą wielkościami rzędu $\frac{1}{\delta^2}$, po lewej stronie wielkościami skończonemi.

Mnożąc więc owe równania przez ζ i całkując między granicami 0 i δ otrzyma się:

$$\int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \xi} \zeta d\zeta = 0 ; \quad \int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \eta} \zeta d\zeta = 0, \tag{8}$$

podczas gdy prawa strona owych równań będzie skończona.

Względem operacyj Δ^2 pamiętać należy, że one odnoszą się do stałego kierunku osi, zatem nie można w ogólności założyć

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2},$$

ponieważ kierunki ξ, η, ζ są zmienne. Ale w każdym razie wyrażenie najwyższego rzędu wielkości, o które tu jedynie chodzi, ponieważ inne znikają wskutek całkowania, równa się $\frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2}$ lub $\frac{\partial^2 v_\eta}{\partial \zeta^2}$.

Zważywszy, że $\frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta}$ jest wielkością skończoną poza obrębem warstwy i że v_ξ znika dla powierzchni $\zeta = 0$, otrzymuje się zapomocą całkowania częściowego:

$$\int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2} \zeta d\zeta = \zeta \frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta} \Big|_0^\delta - \int_0^\delta \frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta} d\zeta = - v_\xi \Big|^\delta \tag{9}$$

W całce

$$\int_0^\delta \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \zeta d\zeta$$

zaś wielkość $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ może być uważaną za stałą w obrębie δ, a pozostającą całkę obliczymy podobnym sposobem:

$$\int_0^\delta \varepsilon \zeta d\zeta = - \frac{1}{4\pi} \int_0^\delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} \zeta d\zeta = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi}. \tag{10}$$

Wynik ostateczny jest zatem, że prędkość styczna, w odległości δ (nadzwyczajnie małej) od ścian naczynia, jest skończoną i wynosi:

$$v_\xi = - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} ; \quad v_\eta = - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}. \tag{11}$$

§ 5. Linie prądu oczywiście muszą być w blizkości ścian przybliżenie do nich równoległe; prędkości normalne zatem nie mogą

przekroczyć rzędu wielkości δ, ponieważ ilość przepływająca przez warstwę grubości δ w kierunku stycznym musi się równać ilości wypływającej przez skończoną część powierzchni warstwy w kierunku normalnym.

Do oznaczenia tych prędkości i rozkładu ciśnienia P wśród warstwy trzebaby użyć równania ciągłości i równania (5, 1), ale nie potrzebujemy się wcale wdawać w tę kwestyę, ponieważ do dalszych rozumowań wystarczy wynik, że prędkość normalna jest wielkością rzędu δ, zatem wobec innych znikającą.

Można teraz już łatwo obliczyć rozkład prędkości we wnętrzu masy cieczy. Będzie on określony przez równania:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \Delta^2 u\,; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \Delta^2 v\,; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \Delta^2 w\,; \tag{12}$$

i warunki powierzchowne, odpowiadające, z pominięciem różnic nieskończenie małych związkom:

$$v_\xi = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\,; \quad v_\eta = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\,; \quad v_\zeta = 0.$$

Wynika rozwiązanie:

$$\left|\begin{array}{l} u = -\dfrac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\dfrac{\partial \Phi}{\partial x}\,; \quad v = -\dfrac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\dfrac{\partial \Phi}{\partial y}\,; \\ w = -\dfrac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\dfrac{\partial \Phi}{\partial z}\,; \quad p = \text{const.} \end{array}\right. \tag{13}$$

stanowiące ciekawy przykład ruchu potencyalnego w cieczy lepkiej.

Trzeba przytem jednak zrobić zastrzeżenie co do elektrod, dopuszczających prąd elektryczny, do których powyższy rachunek — oparty na założeniu ścian izolujących — stosowany być nie może. W tych miejscach wynik jego prowadziłby zresztą do niedorzeczności, wymagając, ażeby ilość $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{I}{\lambda}$ cieczy (I = całkowity prąd elektryczny) przepływała przez powierzchnię elektrod.

Ominiemy tę trudność superponując nad owym ruchem rozkład odpowiadający źródłu wielkości $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{I}{\lambda}$ w katodzie i wypływowi równej ilości przez anodę, w połączeniu z zwykłem zało-

żeniem przylegania cieczy do ścian naczynia [1]). Prędkości i ciśnienia wynikające stąd według zwykłych zasad hydromechaniki cieczy lepkich oznaczymy przez u_0, v_0, w_0, p_0. Zatem ruch określony przez:

$$\left.\begin{aligned} u = u_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial x}; \quad v = v_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial y}; \\ w = w_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial z}; \quad p = p_0 \end{aligned}\right| \tag{14}$$

zadość czynić będzie wszystkim warunkom zadania, spełniając równania zasadnicze, warunki powierzchowne dla ścian izolujących i warunek spokoju na powierzchni elektrod; on będzie zatem stanowił rozwiązanie naszego zagadnienia.

§ 6. Wprowadzając teraz warunki zbliżone do przykładów w praktyce nas zajmujących, przyjmiemy jako kształt naczynia: dwa zbiorniki, do których sięgają elektrody, połączone przewodem zwężonym, przeciwstawiającym znaczny opór przepływowi cieczy.

Rozróżnimy wtedy dwa przypadki:

α) Ciecz może swobodnie dopływać do rezerwoarów z zewnątrz, lub je opuszczać tak, że nie może między nimi powstać różnica ciśnienia.

β) One są na zewnątrz zamknięte tak, że ciecz może krążyć tylko wśród naczynia.

W pierwszym razie mamy zjawisko endosmozy elektrycznej: ciśnienie p_0 będzie znikająco małe, a tak samo wpływ wielkości u_0, v_0, w_0, w zwężonym przewodzie; pozostają tam tylko prędkości (13).

Całkowita ilość cieczy przepływającej w kierunku prądu elektrycznego będzie zatem $M = \int v_n ds$, gdzie całka odnosi się do przekroju ekwipotencyalnego $\Phi = \text{const.}$ w przewodzie, zatem:

$$M = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\int\frac{\partial\Phi}{\partial n}ds = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I\sigma. \tag{15}$$

---

[1]) Mogłaby jeszcze istnieć wątpliwość, czy na powierzchni elektrod nie przyjdzie do ruchu w kierunku stycznym, podobnie jak na ścianach izolujących, ale w każdym razie modyfikacya ruchu stąd pochodząca musiałaby się ograniczyć do bezpośredniego otoczenia elektrody, a zresztą zauważyć należy, że powierzchnia elektrody dobrze przewodzącej będzie powierzchnią ekwipotencyalną, zatem nie da powodu do powstania sił stycznych.

W drugim przypadku równania (14) orzekają, że ponad prąd właśnie co opisany superponuje się prąd o równej całkowitej wydatności w kierunku przeciwnym, ponieważ w całości ilość przepływu musi być zero:

$$0 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I\sigma + \int v_{no}\, ds.$$

Z drugiej strony przetłoczenie owej ilości $\int v_{no}\, ds$ cieczy lepkiej przez ów przewód jest połączone z różnicą ciśnienia p_0, proporcyonalną do tejże ilości i do spółczynnika lepkości; to znaczy, że ciśnienie koło katody będzie wyższe od ciśnienia koło anody o ciśnienie elektroosmotyczne:

(16) $$p_1 - p_2 = - C\mu \int v_{no}\, ds = C \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} I\sigma.$$

§ 7. Zauważymy przedewszystkiem, że wzór (15) jest identyczny z owym, którego Helmholtz dowiódł w specyalnym przypadku rurek Poiseuillea; a tak samo, że jego formuła dla ciśnienia elektroosmotycznego:

(17) $$P = p_2 - p_1 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{8(V_2 - V_1)}{R^2},$$

jest zawarta jako szczególny przypadek w naszym ogólnym rezultacie (16), ponieważ prawo Poiseuillea podaje odpowiednią wartość

$$C = \frac{8l}{R^4\pi},$$

a prawo Ohma wartość

$$I\sigma = \frac{R^2\pi(V_2 - V_1)}{l}.$$

Wyniki te także w zupełności zgadzają się z wspomnianemi badaniami doświadczalnemi Wiedemanna i Freunda. Co do endosmozy elektrycznej wykazały one istotnie proporcyonalność prądu cieczy do prądu elektrycznego, bez względu na grubość lub powierzchnię diafragmy; a także zależność od σ przybliżenie została sprawdzona dla roztworów o różnych stężeniach.

Ścisłego sprawdzenia nie można oczekiwać, ponieważ także $\varphi_i - \varphi_a$ zależy od stężenia roztworu. Z drugiej strony ciśnienie elektroosmotyczne według Wiedemanna określone jest wyrażeniem

$\frac{I\sigma d}{\Omega}$ [gdzie $d =$ grubość, $\Omega =$ powierzchnia diafragmy], co także wynika z wzoru (16), ponieważ stała C, tamże określona, dla diafragm o jednorodnej strukturze proporcyonalną być musi do $\frac{d}{\Omega}$.

§ 8. Oprócz wymienionych zjawisk także znane spostrzeżenia transportu elektrycznego drobnych cząsteczek pod działaniem prądu elektrycznego[1]) objęte są naszą teoryą.

Wyobraźmy sobie np. ciało izolujące, kształtu kuli, zanurzone w nieskończonej masie cieczy, a znajdujące się pod wpływem jednostajnego pola elektrycznego. Obliczając jego kierunek jako oś układu biegunowego, otrzymamy następujący rozkład potencyonału zewnętrznego Φ:

$$\Phi = -c\,x\left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) = -c\cos\theta\left[r + \frac{a^3}{2r^2}\right]. \tag{18}$$

Gdyby więc kula ta była przytwierdzona w przestrzeni, musiałaby powodować ruch potencyalny cieczy w kierunku linij prądu:

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right| \left[\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\,\frac{c\,a^3 x}{2r^2}\right],$$

któremu w większej odległości odpowiada ruch o jednostajnej prędkości:

$$u = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\,c. \tag{19}$$

Jeżeli jednak kulę ową przyjmiemy jako ruchomą (w cieczy nieruchomej), to skutek będzie oczywiście taki, że ona z tą właśnie prędkością $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\,c$ (niezależną od rozmiaru kuli) zostanie uniesioną w kierunku od katody ku anodzie. Ażeby otrzymać wyobrażenie o ilościowych stosunkach, obierzmy n. p.:

$$\varphi_i - \varphi_a = 2\ \text{Volt}, \quad \mu = 0{\cdot}0018, \quad c = 1\,\frac{\text{Volt}}{cm};$$

[1]) Patrz zwłaszcza: Quincke, Pogg. Ann. 113, p. 546 (1861).

wynika wtedy

$$u = 0{\cdot}000093 \frac{cm}{sec},$$

a więc prędkość tego samego rzędu co ionów w elektrolizie; jest to fakt dziwny, któryby mógł służyć jako podstawa do dalszych — co prawda dość ryzykownych spekulacyj.

Pomiary Quinckego uwydatniają rzeczywiście proporcyonalność prędkości z siłą elektromotoryczną, ale nie znajdujemy tam niestety odpowiednich danych, ażeby wykonać ścisłe porównanie z doświadczeniem.

Wszystkie substancye, które Quincke badał, poruszały się w wodzie w kierunku ku anodzie, podczas gdy w olejku terpentynowym ruch zwykle był odwrotnym — a zatem tutaj różnica potencyału $\varphi_i - \varphi_a$ musi być ujemna. W wązkich rurkach okazywała się jednak ta osobliwość, że w razie słabego natężenia prądu w wodzie ciałka znajdujące się w bezpośredniej blizkości ścian ku katodzie się poruszają — wobec silniejszego natężenia jednak, tak samo, jak reszta, mają ruch normalny ku anodzie.

Fakt pierwszy łatwo jest zrozumiały zważywszy, że w wązkich rurkach nad ruch własny ciałek superponuje się jeszcze prąd cieczy (według § 6 β) skierowany ku katodzie w blizkości ścian, a ku anodzie w osi rurki; równocześnie musi powstać także ruch obrotowy, rzeczywiście przez Quinckego zauważony. Owego odwrócenia ruchu w razie zwiększenia napięcia, dotychczasowe nasze obliczenia jednak nie tłumaczą, a także Quinckego tłumaczenie nie wydaje mi się uzasadnione. Sądzę, że to polegać musi na drugorzędnych czynnikach, tutaj pominiętych lub też może na innych zjawiskach, występujących wobec ruchów obrotowych ciał źle przewodzących w polu elektrycznem [1]).

W ostatnich czasach dużo obserwacyj — choć przeważnie tylko ilościowych — transportu elektrycznego drobnych ciał zawdzięczamy badaniom roztworów koloidalnych, mętnych i t. p. Spring [2]) opisuje trudności otrzymania wogóle czystego roztworu, bez śladu zamącenia, [solution optiquement vide] i twierdzi, że

---

[1]) Patrz: Quincke, Wied. Ann. 59, p. 417 (1896); Schweidler, Sitzungsber. Wien. Ak. 106, p. 526 (1897); Heydweiller, Wied. Ann. 69, p. 531 (1899); Graetz, Drude Ann. 1, p. 530 (1900).

[2]) Bull. de Belg. (1899) p. 174, 300.

oczyszczenie zapomocą prądu elektrycznego jest najlepszym środkiem.

§ 9. Przejdźmy teraz do teoryi zjawiska odwrotnego: prądów diafragmowych. Ograniczymy się przy tem znów do pierwszego przybliżenia: pomijając oddziaływanie pola elektrycznego przez ruch cieczy wytworzonego, na tenże ruch.

Wyjdziemy z zasadniczego równania stałych prądów elektrycznych, orzekającego w naszym przypadku, że prąd przewodzony i prąd konwekcyjny razem wzięty nie może powodować nagromadzenia elektryczności.

Ponieważ pierwszy składnik potencyału całkowitego:

$$U = \varphi + \Phi + V$$

nie może się przyczyniać do prądu, drugi w tem założeniu nie istnieje, pozostaje warunek wyrażony zapomocą symbolów wektorowych:

$$\operatorname{div}\left[\frac{1}{\sigma}\nabla V + \varepsilon v\right] = 0$$

lub w formie wyraźnej:

$$\frac{1}{\sigma}\Delta^2 V + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon u) + \frac{\partial}{\partial y}(\varepsilon v) + \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon w) = 0 \tag{20}$$

a z powodu nieściśliwości:

$$\Delta^2 V = -\sigma\left(u\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right). \tag{21}$$

Wynika z tego wartość potencyału V zważywszy, że prąd normalny do powierzchni $\frac{1}{\sigma}\frac{\partial V}{\partial n}$ musi być zero:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi}\iiint \frac{u\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}}{r}\, d\omega\,. \tag{22}$$

Ponieważ wielkość całkowana tylko w warstwie powierzchownej jest różną od zera, przeto obierzemy jako element objętości warstewkę grubości $d\zeta$, powierzchni dS: $d\omega = d\zeta . dS$, a ponieważ ε zmiennem jest tylko w kierunku normalnym, przeto możemy napisać:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi}\iiint \frac{v_\zeta}{r}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta}\, d\zeta\, dS.$$

A dla punktów położonych w większej odległości (dużej w porównaniu z δ) można całkować w następujący sposób:

(23) $$V = \frac{\sigma}{4\pi} \iint \frac{dS}{r} \int v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta$$

Całkę odnoszącą się do $d\zeta$ rozwiniemy, zważając, że v_ζ, $\frac{\partial v_\zeta}{\partial \zeta}$ znikają na powierzchni, a tak samo $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$ i $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2}$ w odległościach większych niż δ:

(24) $$4\pi \int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta = -\int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \zeta^2} d\zeta = \int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta.$$

Uwzględnimy teraz jeszcze równanie mechaniczne, utworzone według (5), ale za podstawieniem $\Phi = 0$:

(25) $$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \mu \Delta^2 v_\zeta ,$$

gdzie P zadość czyni równaniu $\nabla^2 P = 0$, i na powierzchni warstwy bez przerwy ciągłości przechodzi w zwykłe ciśnienie hydrauliczne p. Można zatem P uważać za stałe w obrębie δ; z drugiej strony, pomijając składniki niższego rzędu, można $\Delta^2 v_\zeta$ zastąpić przez $\frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2}$. Tak pozostaje wartość całki owej

$$\int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial \zeta} (\varphi_i - \varphi_a),$$

zatem

(26) $$V = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \iint \frac{\partial P}{\partial \zeta} \frac{dS}{r},$$

co z powodu $\Delta^2 P = 0$ daje:

(27) $$V = \sigma \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} P + \text{const.}$$

Różnica potencyału dla wewnętrznych punktów będzie zatem

(28) $$V_2 - V_1 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \sigma (p_2 - p_1).$$

§ 10. Ta formuła okazuje się też identyczną z odpowiednią Helmholtza, ale odnosi się nie tylko do rurek Poiseuillea, ale do do jakichbądź naczyń, w których odbywa się powolny ruch cieczy.

Istotnie też pomiary Quinckego, w których prąd wody, gru-

bość i przekrój diafragm bywały zmieniane, udowodniły proporcyonalność siły elektromotorycznej i czynnej różnicy ciśnienia, a niezależność zupełną od tamtych czynników.

Na związek z oporem właściwym σ wskazuje wzmianka Quinckego, że wskutek dodatku soli albo kwasów do wody znacznie się zmniejszała siła elektromotoryczna. Spółczynniki przewodnictwa nie zostały jednak oznaczone tak, że liczb określających $\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ [np. dla siarki w wodzie $= 10 \frac{\text{Volt}}{\text{atmosf.}}$] nie można zużytkować w celu obliczenia $\varphi_i - \varphi_a$.

Zaznaczyć należy, że wzorów (15) (16) (28) zastosować nie można do ruchów gwałtownych (n. p. w rurach szerokich), w których wpływ bezwładności cieczy $\left[\varrho u \frac{\partial u}{\partial x} \text{ itp.}\right]$ się uwydatnia.

Zdaje się, że wpływem bezwładności możnaby wytłumaczyć także szczególniejsze zjawisko asymetryi zauważone przez K. Zakrzewskiego[1]) w razie użycia rurek wewnątrz osrebrzonych. Mianowicie fakt, że wielkość różnicy potencyału między osrebrzoną powierzchnią rurki a elektrodą przed jej otworem umieszczoną, okazała się zależną od kierunku prądu wody, przypomina znaną asymetryę prądu wody w takich przypadkach, tworzenie się promienia przy wypływie, które tak samo jak odpowiednie zjawisko elektryczne tłumaczymy bezwładnością cieczy. Zresztą tego rodzaju doświadczenia wychodzą właściwie poza obręb naszej teoryi, ponieważ nie wiemy, o ile powierzchnię szkła osrebrzoną możemy uważać za izolator.

§ 11. Wspominaliśmy na samym wstępie o teoryi Lamba, współzawodniczącej z teoryą Helmholtza. Różnica ich polega na tem, że Lamb nie uznaje zasady ciągłości przejścia w podwójnej warstwie elektrycznej, tylko wyobraża sobie tę warstwę jako kondensator z okładkami w odstępie d, pokrytemi gęstością powierzchowną elektryczną $\varrho = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}$; a z drugiej strony zamiast zmienności ciągłej prędkości w owej warstwie przyjmuje ślizganie się okładki wewnętrznej kondensatora, z prędkością $u = \frac{lX}{\mu}$ wobec

[1]) Rozprawy Ak. Um. 39, p. 258 (1900).

działania siły stycznej X, $\left[\text{przy czem } \frac{\mu}{l}\right.$ przedstawia spółczynnik ślizgania$\left.\right]$. Na podstawie tak uproszczonych, a częściowo uogólnionych założeń, dochodzi do wyników identycznych z wzorami (15) (16) (28), z tą jednak różnicą, że wszystkie jego formułki zamiast $(\varphi_i - \varphi_a)$ zawierają spółczynnik $\frac{l}{d}(\varphi_i - \varphi_a)$.

Zdaje mi się, że nie można „a priori“ osądzić większego lub mniejszego uprawnienia jednej czy drugiej hipotezy, a także doświadczenia nie mogą posłużyć do bezpośredniego rozstrzygnięcia, bo nie znamy w nich ani wielkości $\frac{l}{d}$ ani $\varphi_i - \varphi_a$, — chyba gdyby się innym sposobem udało zmierzyć różnicę potencyału.

Gdyby jednak pomiary prądów diafragmowych i t. p. między różnemi substancyami wykazały, że wielkości uważane przez Helmholtza za $(\varphi_i - \varphi_a)$ przez Lamba za $\frac{l}{d}(\varphi_i - \varphi_a)$ układają się w szereg napięć[1]), możnaby to uważać za dowód pośredni teoryi Helmholtza, ponieważ spółczynniki $\frac{l}{d}$ w każdym razie muszą mieć charakter raczej przypadkowy.

Mielibyśmy wtedy trzy wygodne metody do oznaczenia różnic potencyału złych przewodników, których nie będąc już skrępowanymi założeniem rurek Poiseuillea — moglibyśmy używać n. p. w postaci diafragmów podobnych do owych Quinckego. Ciekawem zastosowaniem byłoby n. p. sprawdzenie, zapomocą obszerniejszego materyału faktycznego, zajmującej hipotezy Coehna twierdzącej, że różnica potencyału warstw podwójnych izolatorów jest w prostym związku z stałemi dielektrycznemi ciał stykających się. Obszerne to jeszcze pole prac doświadczalnych.

§ 12. Powróćmy jeszcze do poruszonej na wstępie hipotezy, usiłującej wytłumaczyć zadziwiającą stałość niektórych roztworów mętnych zapomocą tych samych zjawisk elektrycznych; mianowicie ciałka drobne, opadające na dno, muszą wytwarzać prądy w rodzaju prądów diafragmowych, które znów na ich własny ruch hamująco oddziaływać muszą i powstrzymywać ich opadanie. Prze-

---

[1]) Choć odwrotna argumentacya nie byłaby usprawiedliwiona, bo nie sądzę, ażeby istnienie takiego szeregu napięć było koniecznem.

mawia za tem tłumaczeniem istotnie ogromna wrażliwość tych emulzyj na powiększenie przewodnictwa wskutek minimalnych dodatków elektrolitów, które wystarczają do wywołania strącenia. Ilościowe obliczenie takiego zjawiska wychodzi ściśle biorąc, poza obręb naszej teoryi, ponieważ pomijaliśmy tam oddziaływania zjawiska wywołanego na zjawisko pierwotne, ale spróbujemy przynajmniej zdać sobie sprawę z rzędu wielkości tych wpływów.

Można argumentować w dwojaki sposób:

α) Rozkład potencyału V w otoczeniu kuli poruszającej się w cieczy z prędkością c, będzie proporcyonalny do ciśnienia:

$$p = \frac{3}{2} \frac{c \mu a x}{r^3} \text{ }^{1)}$$

mianowicie:

$$V = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c a \sigma x}{r^3} = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c a \sigma \cos\theta}{r^2} \tag{29}$$

Składowa styczna siły elektromotorycznej wynosząca

$$\frac{\partial V}{\partial (a\theta)} = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3}{2} \frac{c \sigma \sin\theta}{a^2}$$

wywołałaby w cieczy ruchomej według (13) ruch określony przez potencyał prędkości

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right| \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi}\right)^2 \frac{\sigma c x}{\mu a^2} \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right), \tag{30}$$

któremu w większej odległości od kuli odpowiadałby jednostajny prąd cieczy o prędkości

$$c' = \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi}\right)^2 \frac{c\sigma}{a^2 \mu};$$

ponieważ jednak ciecz znajduje się w naczyniu zamkniętem, powstanie na miejscu tegoż ciśnienie elektroosmotyczne wielkości

$$\frac{3}{2} c' \frac{\mu a x}{r^3},$$

przeciwdziałające ruchowi pierwotnemu.

---

1) Patrz n. p. Lamb, Hydrodynamics p. 530.

Wypadkowe siły będą zatem w związku:

(31) $$6\pi\mu a c\left[1+\left(\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi}\right)^2\frac{\sigma}{a^2\mu}\right]=g(\varrho-\varrho')\frac{4a^3\pi}{3}.$$

β) Rozważmy, jaka ilość energii zostaje rozproszoną wskutek prądu elektrycznego wywołanego przez V.

Obliczając ją według wzoru ogólnego:

$$W=\iiint\frac{1}{\sigma}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right]d\omega,$$

otrzymamy:

(32) $$W=\frac{6\sigma\pi c^2}{a}\left(\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi}\right)^2.$$

Ponieważ ona powstaje kosztem energii mechanicznej, trzeba siłę odpowiednią doliczyć do oporu tarcia $6\mu\pi a c$. Ruch kuli będzie zatem określony przez to same równanie (31), jak przedtem.

Wyrażenie

$$a=\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi}\sqrt{\frac{\sigma}{\mu}}$$

podaje zatem granicę małości ciałek, u których te siły mogą się uwydatnić. Wstawiając tutaj n. p. dla wody

$$\sigma=10^9\,[\mathrm{Hg}=1]=1\cdot17\,.\,10^{-7}\ [\mathrm{C.\ G.\ S.}]$$

$$\varphi_i-\varphi_a=2\ \mathrm{Volt}=\frac{2}{300}\ [\mathrm{C.\ G.\ S.}],$$

otrzymamy $a=10^{-6}\,cm$. Stałości emulzyj o cząstkach większych n. p. wielkości mikroskopijnej hipoteza owa zatem tłumaczyć nie może, a znów dla tak drobnych ciałek sam opór tarcia wystarczy, ażeby dopuścić tylko prędkości nadzwyczajnie małe:

$$c=\frac{2}{9}\frac{a^2}{\mu}g(\varrho-\varrho')=10^{-8}\,cm,$$

to znaczy, żeby takie ciałka w przeciągu całego roku ledwie o jeden centymetr opadły. Oczywiście jest wątpliwem, czy wobec tak małych rozmiarów grubość warstwy δ może być uważaną za znikająco małą, ale w każdym razie rozważania te wskazują, że wytłumaczenie owe jest niewystarczające.

§ 13. Zwróćmy uwagę na jeden szczegół, dotychczas nie zauważony.

Jak w (β) z przyrostu energii rozproszonej wskutek prądu diafragmowego można było wnioskować o równoważnym przyroście oporu mechanicznego, tak samo z rozważania energii mechanicznej, rozproszonej podczas endosmozy elektrycznej, można wnioskować o powiększeniu natężenia prądu elektrycznego.

Bezpośrednio wynika też z mechanizmu owego zjawiska, że ono połączone być musi z prądem konwekcyjnym mas elektrycznych — czyli też ionów — w warstwach powierzchownych.

Stąd pochodzącemu zjawisku, przewodnictwa powierzchownego, które w złych przewodnikach może odgrywać pewną rolę, zamierzamy poświęcić osobną pracę.

§ 14. Doniosłość zjawisk tych wogóle nie ogranicza się na omawianych tutaj przykładach; mają one obszerniejsze znaczenia dla fizyki. Na kilka takich przedmiotów, któreby zasługiwały na bliższe zbadanie doświadczalne, chcielibyśmy jeszcze zwrócić uwagę.

Przedewszystkiem widzimy tutaj, jak już Helmholtz zauważył, niemal naocznie, jak w najprostszym przypadku powstaje elektryzowanie przez tarcie; prawdopodobnie wytłumaczenie innych zjawisk tego rodzaju n. p. w ciałach stałych będzie analogiczne i w podobny sposób powinno postąpić zbadanie doświadczalne.

Dalej zauważmy, że teorya ta podobnie stosuje się także do gazów — wszak już Quincke spostrzegł, że drobne bańki powietrza, wodoru itp. we wodzie ku anodzie wędrują. A prawdopodobnie zjawisko odwrotne okazuje się w Lenarda [1]) elektryczności wodospadów i Kelvina [2]) sposobie elektryzowania powietrza, przepuszczając je bańkami przez wodę.

Powietrze może też odgrywać rolę przewodnika n. p. w rurkach Geisslerowskich i wtedy oczekiwać możnaby zjawiska ciśnienia elektroosmotycznego z różnicą ciśnienia między anodą a katodą [3]).

Z drugiej strony, jako zjawisko analogiczne do „transportu elektrycznego" uważać można oczyszczenie powietrza od pyłu, dymu etc. przez wyładowanie elektryczne, w którem uwydatnia się wyraźna biegunowość zjawiska.

---

[1]) Wied. Ann. 46, p. 584 (1892).

[2]) Proc. Roy. Soc. London 57, p. 335 (1895).

[3]) Zjawisko tego rodzaju było obserwowane przez Séguy Comptes Rendus 127, p. 385 (1899).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 2, Dział A.

Treść zeszytu V.

A. Korczyński i L. Marchlewski: Studyum nad izatyną (dok. str. 161—169 K. Żorawski: O pewnych zmianach długości liniowych elementów podczas ruchu ciągłego układu materyalnych punktów. Część druga (str. 170—211). — K. Żorawski: Uwaga o pochodnych nieskończenie wielkiego rzędu (str. 212—215). — W. Syniewski: O budowie skrobi (10 rycin w tekscie) (str. 216—262). — W. Syniewski: O działaniu formaldehydu na skrobię i o połączeniu jodu z amylodekstryną (tabl. XV) (str. 263—271). — E. Kraft: Badania doświadczalne nad skalą barw interferencyjnych (1 ryc. i 4 tabl.) (str. 272—323). — W. Baczyński i S. Niementowski: Studya nad bromowaniem benzimidazolów (str. 324—384).

Treść zeszytu VI.

W. Baczyński i S. Niementowski: Studya nad bromowaniem benzimidazolów (dok.) (str. 385—391). — K. Zakrzewski: O oscylacyi krążka w płynie lepkim (str 392—398). — Wł. Natanson: O funkcyi dysypacyjnej płynów lepkich (str. 399—404). — Wł. Natanson: O odkształcaniu krążka plastyczno-lepkiego (str. 405—423). — St. Bądzyński i K. Panek: O kwasie alloksyproteinowym prawidłowym składniku moczu ludzkiego (str. 424—432). — J. Zaleski: Badania nad mezoporfiryną (str. 433—451). — S. Niementowski: O kwasie chloraldwuantranilowym (str. 452—456). — K. Olszewski: Przyrządy do skroplenia powietrza i wodoru (str. 457—470) — L. Marchlewski: Przyczyna bierności optycznej wodnych roztworów kwasu antiwinowego (str. 471—472).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 3, Dział A.

Treść zeszytu I.

Br. Pawlewski: O działaniu chlorku tionylu na oksimy i własnościach kamferonitrylu (str. 1—7). — C. Russjan: Kilka twierdzeń z teoryi wyznaczników (str. 8—13). — St. Zaremba: Uwagi o pracach Profesora Natansona nad teoryą tarcia wewnętrznego (str. 14—21). — K. Dziewoński: O dekacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorze i czerwonym związku siarkowym dwunaftylentiofenie (str. 22—32).

Treść zeszytu II.

K. Dziewoński: O dekacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorze i czerwonym związku siarkowym dwunaftylentiofenie (dokończenie str., 33—38. S. Zaremba: O metodach średniej arytmetycznej Neumanna i Robina w przypadku, gdy ograniczenie nie jest spójne (str. 39—70). — M. Smoluchowski: O zjawiskach aerodynamicznych i połączonych z nimi objawach cieplnych (str. 71—96).

Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach: A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).

Każdy dział będzie wychodzić w zeszytach, obejmujących o ile możności cały materyał posiedzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku), w całych arkuszach druku z ciągłą paginacyą. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materyału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie tylko 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

Skład główny; na Galicyę: — Księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie; na Królestwo Polskie: Księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.